

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-040872

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl.

C08L 85/00
C09D185/00
// C09D 1/00

(21)Application number : 07-211391

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 28.07.1995

(72)Inventor : HASEGAWA RYOICHI
KANEKO KATSUICHI

(54) COMPOSITION CONTAINING PHOTOCATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition, containing a photocatalyst, comprising titanium oxide having the photocatalytic actions, curable at low temperatures by the actions of the catalyst, good in adhesion and excellent in resist printing and antimicrobial coatings. etc.

SOLUTION: This composition, contains a photocatalyst and comprises (A) titanium oxide having photocatalytic actions, (B) a hydrolyzable organometallic compound (preferably a metallic alkoxide) and (C) an aqueous solvent (preferably an organic solvent containing water) and preferably further (D) a boron compound or halide ions as a curing catalyst or (E) a dispersing agent. A powder having an anatase crystal type is preferably used as the component (A) and a powder having 1-100nm particle diameter and 10-700m²/g, especially 30-500m²/g specific surface area is preferred as the component (A). The respective components are preferably blended by adding water and the catalyst (especially a halogen) just before use when the preservation stability is required. The temperature for preparing the component is 0-150° C, preferably 10-100° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40872

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 L 85/00 | LSA | | C 0 8 L 85/00 | LSA |
| C 0 9 D 185/00 | PMW | | C 0 9 D 185/00 | PMW |
| // C 0 9 D 1/00 | PCJ | | 1/00 | PCJ |

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-211391

(22) 出願日 平成7年(1995)7月28日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 長谷川 良一

埼玉県与野市上落合1090

(72) 発明者 金子 勝一

埼玉県大宮市指扇領別所366-90

(54) 【発明の名称】 光触媒含有組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐久性があり、密着性がよく、簡便に実施できる光触媒のコーティング組成物を提供する。

【解決手段】 光触媒作用を有する酸化チタン、加水分解可能な有機金属化合物、及び水性溶媒を含有する組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】光触媒作用を有する酸化チタン、加水分解可能な有機金属化合物、及び水性溶媒を含有する組成物

【請求項2】光触媒作用を有する酸化チタン、加水分解可能な有機金属化合物、及び水性溶媒を含有するコーティング組成物

【請求項3】ホウ素化合物を硬化触媒として含む請求項2に記載の組成物

【請求項4】ハロゲンイオンを硬化触媒として含む請求項2、3に記載の組成物

【請求項5】分散剤を含有する請求項2、3、4に記載の組成物

【請求項6】請求項2に記載の加水分解可能な有機金属化合物が金属アルコキシドである組成物

【請求項7】請求項4に記載のハロゲンイオンがフッ素、臭素または塩素イオンである組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光触媒作用を有する酸化チタンを含有する組成物、特にコーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】光触媒作用を有する酸化チタンについては、種々の応用用途が知られている。例えば壁や、衛生機器の表面に付着させて抗菌作用を出させる、廃水中の有機化合物を分解浄化する、大気中のアンモニア、硫黄化合物や有機物を分解浄化する、水の殺菌に用いる、室内の空気浄化に用いる、等の用途が提案されている。特に酸化チタンをコーティングする方法としては、コロイド状のシリカやコロイド状のチタニアをバインダーとして、200℃以上の温度で乾燥焼き付けする方法が知られている。有機化合物をバインダーとした場合は、光触媒作用によりバインダーの分解が起こり役目をなさないことが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし公知のコーティング法は高温で長時間の焼き付け処理を必要とし、簡便さ、コーティングスピード、基体への密着の問題があり改良を要望されていた。またガラスの溶射のようなコーティングでは、光触媒の表面が覆われ活性が低下する問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は光触媒作用を有する酸化チタンを含有する組成物、特に触媒的作用により低温で硬化し、密着の良いコーティング組成物を提供するものである。即ち本発明は、

(1) 光触媒作用を有する酸化チタン、加水分解可能な有機金属化合物、及び水性溶媒を含有する組成物

(2) 光触媒作用を有する酸化チタン、加水分解可能な有機金属化合物、及び水性溶媒を含有するコーティング

2

組成物

(3) ホウ素化合物を硬化触媒として含む(2)に記載の組成物

(4) ハロゲンイオンを硬化触媒として含む(2)、

(3)に記載の組成物

(5) 分散剤を含有する(2)(3)(4)に記載の組成物

(6) (2)に記載の加水分解可能な有機金属化合物が金属アルコキシドである組成物

10 (7) (4)に記載のハロゲンイオンがフッ素、臭素または塩素イオンである組成物
を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を詳しく説明する。光触媒作用を有する酸化チタンは、アナタース型の結晶型を有する粉体を用いるのが良い。その粒径は1~100nm、比表面積は10~700平方メートル/gを有する物、特に30~500平方メートル/gを有する物が好ましい。その使用量は組成物中の溶媒を除いた固形物(以下単に固形物という)全体の5~95%、好ましくは10~80%である。

【0006】加水分解可能な有機金属化合物としてはとくに限定はされないが、金属アルコキシドが最も好ましく、一部アルキル基、アリール基、ハロゲン等で置換された物も使用できる。具体的化合物の例をあげると、リチウムエトキシド、マグネシウムイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシド、亜鉛イソプロポキシド、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ジルコニウムプロポキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラオクタデシルオキシド、チタニウムオキシアセチルアセトネート、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチル、バリウムエトキシド、バリウムブトキシド等である。単独でも2種類以上の併用でも可能である。その使用量は光触媒の酸化チタンの10%~50倍である。30%~30倍が特に好ましい。光触媒の酸化チタンが固形分として前記の割合となるように調節して用いる。

40 【0007】水性溶媒としては水を含む有機溶媒がもつとも適している。この有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、等のエステル類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、を基本とするのがよい。ここにクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、等のハロゲン系溶媒、トルエン、キシレン、等の炭化水素系の溶媒を添加すること

3

も可能である。

【0008】溶媒の使用量は、固形分として2%~80%、好ましくは5%~60%になるように使用するのがよい。使用する水の量は、加水分解反応に必要な理論量あれば良いが、反応を円滑に進めるためには、0.01%~90%、好ましくは0.5%~70%程度の濃度で存在させるのが良い。ただし、理論量の水が存在しなくても空気中の水分も利用されるので問題はない。保存安定性の問題があるので、水は硬化前に添加するのが好ましい。

【0009】反応時の液性は、PH4~10が好ましい。しかし、塗布する対象が影響を受けない場合この範囲を離れた酸性、塩基性、いずれでも可能である。酸または塩基は加水分解の触媒として作用する。酸又は塩基としては、塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸、塩基としては、苛性ソーダ、苛性カリ、等の苛性アルカリ、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン等の有機アミンが使用できる。中性に近い領域では、硬化触媒として、ホウ素化合物、及び／または、ハロゲンイオンを触媒とするのが好ましい。

【0010】ホウ素化合物としては、ホウ酸エステル、四ハロゲン化ホウ素塩が用いられる。ホウ酸エステルとしては、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチル等が好ましい。四ハロゲン化ホウ素塩としては、四フッ化ホウ素のトリエチルアミン塩、ピリジニウム塩、等の有機アミン塩、アンモニウム塩等が有効である。その使用量は溶液内の濃度として、0.001~10重量%、加水分解性有機金属化合物に対して0.1%~50重量%程度とするのがよい。

【0011】ハロゲンイオンを放出する化合物としては、塩酸、臭化水素酸、フッ化水素酸、及びそのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩、トリエチルアミン塩、ピリジン塩等の有機アミン塩及び酸性塩が使用できる。その濃度は0.001~1モル/L、好ましくは0.002~0.2モル/Lとするのがよい。

【0012】上記の成分を含有する組成物は、使用前に所定の成分を混合して製造することが出来る。この時分散状態が良くなければ、分散剤を用いることが出来る。分散剤としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-無水マレイン酸共重合体、等のポリカルボン酸型分散剤、リグニンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸型分散剤、ノニオン型分散剤、ポリビニルアルコール、脂肪酸糖エステル糖のアルコール型分散剤等が使用できその使用量としては、系内で0.01%~5%特に0.05%~2%程度が好ましい。

【0013】混合に際しては、効率の良い攪拌機を使用すればよいが、遊星ボールミル、ダイノミル、ホモミキサー、サンドグラインダー等のインキ化用機械を用い

4

る事もできる。

【0014】各成分の混合の手順について特に制限はないが、保存安定性を要求される場合は、水の添加、触媒（特にハロゲン）の添加を、使用直前に行うのが好ましい。従って、2液型の使用形態が望ましい。組成物の調整温度は0℃~150℃、好ましくは10℃~100℃程度が望ましい。溶媒によるがその沸点を超えない温度が望ましい。

【0015】調整された組成物はをコーティング組成物として使用する場合、コーターを用いて目的とする表面に塗布する。種々の印刷方式が可能でありスプレーを用いて噴霧塗布することもできる。又、刷毛塗りやスピニングも可能である。対象物はプラスチック、ガラス、金属、紙、木材、セラミックス、陶磁器等に使用することが出来る。塗布する膜厚は特に制限はないが、0.2μm~5mm、好ましくは0.5~1mm程度である。厚すぎれば酸化チタンの量に対する光触媒硬化が低くなる。コーティングは室温で行うのがよく、場合によっては50~100℃に加熱しながら塗布することも可能である。

【0016】塗布された面は、20~200℃にて硬化する。好ましくは50~150℃である。硬化時間は、溶媒の種類、ホウ素化合物、触媒の種類、液性によって変化するが、150℃程度の温度では10秒~5分で硬化させることが可能である。本発明の組成物は、コーティング用として用いる以外に、例えば殺菌・静菌の目的で接着剤、サイジング剤、可塑剤、塗料、感光剤ペースト、微生物の培地等に添加し用いることもできる。

【0017】

【実施例】以下実施例によって説明する。

【0018】実施例1

ジルコニウムテトラブトキシド25g、イソプロピルアルコール5g、メタノール1g、エタノール1gをビーカーに取りマグネチックスターラーで攪拌した。ここに更にホウ酸トリエチル1gを添加した。更にここに比表面積320平方メートル/gのアナターズ型酸化チタン（タイペークST-01；石原産業株式会社商品名）25gを加えた。別の容器で水1gと酸性フッ化アンモン0.1gを取り攪拌した。この得られた2液とポリアクリル酸（分子量12万）0.1gを遊星ボールミルに仕込み40℃で30分間インキ化した。このもののPHは6であった。これをコーティングロッドでガラス状に塗布した。これを150℃の乾燥機で2分間加熱処理をしたところ、白色の皮膜が得られた。膜厚は、60μmであった。ナイフで傷を付けたところ、一部が剥がれたが指先では剥がれが出なかった。

【0019】実施例2

実施例1のジルコニウムテトラブトキシドに変えて、テトラエトキシシランを25gを使用した。また溶媒の1成分としてエタノールに変えて、ブチルセロソルブを同

50

5

量使用した。その他は同様に処理してインキ状物を得た。このもののPHは6であったコーティングロッドで、表面処理をしたポリエステルフィルムに塗布した。130℃で3分間熱処理をして白色の塗膜が得られた。膜厚は50μmであった。ナイフで傷を付けたところ、一部剥がれが出たが、爪先では傷が付かなかった。

【0020】実施例3

テトラエトキシシラン10g、アルミニウムトリイソプロポキシド5g、ジイソプロポキシ鉛10g、チタントラオクタデシルオキシド1g、イソプロピルアルコール5g、メチルイソブチルケトン1g、テトラヒドロフラン1gをビーカーに取りマグネチックスターラーで攪拌した。ここに更にホウ酸トリメチル1gを添加した。更にここに比表面積60平方メートル/gのアナターズ型酸化チタン(タイペークST-11;石原産業株式会社商品名)15gを加えた。更に水1gを加え塩酸0.1を添加し10分間攪拌した後、アンモニア水を加えてPHを5に調整した。ここにポリビニルアルコール(分子量25万)0.1gを遊星ボールミルに仕込み40℃で30分間インキ化した。これをコーティングロッドでガラス上に塗布した。これを150℃の乾燥機で2分間

6

加熱処理をしたところ、白色の皮膜が得られた。膜厚は、90μmであった。ナイフで傷を付けたところ、一部が剥がれた爪先では剥がれが出なかった。

【0021】実施例4

実施例1で得られたコーティング組成物をアルミニウム板上に塗布した。密着性の良い薄膜が得られた。爪先では剥がれが出なかった。

【0022】実施例5

10 実施例1~3で得られた光触媒のコーティング物をビーカー中の水に浸した。東京にて3月から5月まで屋外に放置したところ、表面に変化はなかった。光触媒コーティング物を入れないビーカーの表面には、緑色の藻が多量に付着した。

【0023】実施例6

実施例4で表面コーティングされたアルミニウム板を、そのまま室内に3カ月間放置した。白色の皮膜の汚れは認められなかった。

【0024】

20 【発明の効果】光触媒作用を有するコーティングが簡単に行えるようになり、防汚コーティング、抗菌コーティング等用途を広げることができるようになった。